

http://pmse.scu.edu.cn

交联型水性聚氨酯织物涂层剂的制备及防水透湿性能

夏雪婷^{1,2}, 杨建军^{1,2}, 吴庆云^{1,2}, 吴明元^{1,2}, 张建安^{1,2}, 刘久逸^{1,2}

(1. 安徽大学化学化工学院, 安徽合肥 230601; 2. 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽合肥 230601)

摘要: 以聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)等为原料, 以酒石酸与聚乙二醇直接反应生成的酒石酸聚乙二醇(TPEG)为交联剂, 制备出交联型水性聚氨酯(TPWPU)织物涂层剂。通过核磁共振和红外光谱对合成的TPEG进行了结构表征, 通过粒径、吸水率、水接触角、拉伸等测试对TPWPU乳液和涂膜的性能展开分析, 通过耐静水压和透湿率测试对涂层织物的防水透湿性能进行了探究。结果表明, 当 $w(\text{TPEG})=1.8\%$ 时, 乳液平均粒径为78 nm, TPWPU涂膜吸水率为14.1%、水接触角为85.2°、抗张强度为9.7 MPa、断裂伸长率为845%, 综合性能最佳, 此时的TPWPU涂层织物耐静水压值为8.0 kPa、透湿率为3.2 kg/(m²·24h)。

关键词: 酒石酸; 聚氧化乙烯链段; 水性聚氨酯; 防水透湿; 织物涂层

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

水性聚氨酯(WPU)涂层剂具有附着性好、成本较低、柔软性好、耐磨性能好等优点, 相比于传统聚氨酯涂层剂, WPU涂层剂的挥发性有机化合物(VOCs)排放量低或零排放, 在纺织、汽车、黏合剂、涂料等领域都有着广泛的应用前景^[1-3]。

现如今, 人们对服装的要求越来越高, 尤其是特种部队的服装, 要求柔软舒适且具有良好的防水透湿性能^[4]。研究人员通过对WPU涂层剂进行防水透湿功能化, 使其涂层织物具有不允许外界雨雪透过而允许人体汗气逸出的特性, 得到服装市场的青睐^[5,6]。但是, 优异的防水性能与透湿性能之间往往产生一定的相互限制, 例如, Rutkevičius等^[7]通过引入羟基聚硅氧烷与气相二氧化硅来增加WPU涂层的表面能, 水接触角等测试证明了其拒水性能, 但由于硅类物质的疏水属性, 导致涂层透气性能不佳。郝丽芬等^[8]利用全氟烷基乙醇和超支化纳米二氧化硅对WPU进行改性, 经过测试得出类似结果, 防水性能优异但透湿性能较差。雷海波等^[9]以聚四氢呋喃与聚乙二醇(PEG)为软段, 制备了温敏型WPU织物涂层剂, 通过PEG的使用将聚氧化乙烯链段引入WPU中, 赋予了涂层织物优异的透湿性能,

但力学性能与防水效果不佳。

如何使WPU涂层织物具有良好的防水透湿性能? 如何将聚氧化乙烯链段引入到WPU中是解决这个问题关键所在。酒石酸作为生物基原料, 环保且可持续性良好, 可与醇类反应生成多官能度羟基物质^[10,11]。本文将酒石酸与PEG直接反应合成具有4官能度羟基和聚氧化乙烯链段的酒石酸聚乙二醇(TPEG), 以交联剂的形式引入WPU中, 制备出交联型水性聚氨酯(TPWPU)织物涂层剂。TPEG将WPU从线型大分子链变为交联网络结构, 可有效提高WPU涂膜的力学性能与防水性能; TPEG中亲水的聚氧化乙烯链段可以在致密的涂层中形成亲水通道, 通过“吸附-扩散-解吸”的过程, 允许气态水透过, 保证涂层织物的透湿性能。本文考察了TPEG的引入对TPWPU乳液性能、涂膜性能及TPWPU涂层织物防水透湿性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA, $M_n=1000$): 工业品, 苏州旭川化学有限公司; 异佛尔酮二异氰

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0275

收稿日期: 2022-04-22

基金项目: 安徽省2018年度科技重大专项(18030901077); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A792)

通讯联系人: 杨建军, 主要从事水基高分子材料研究, E-mail: andayjj@163.com

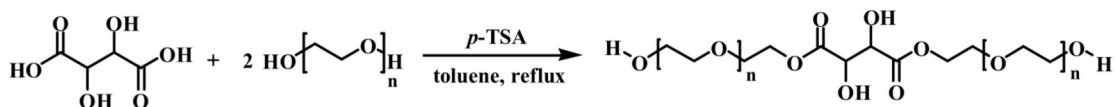


Fig.1 Synthesis route of polyethylene glycol tartrate

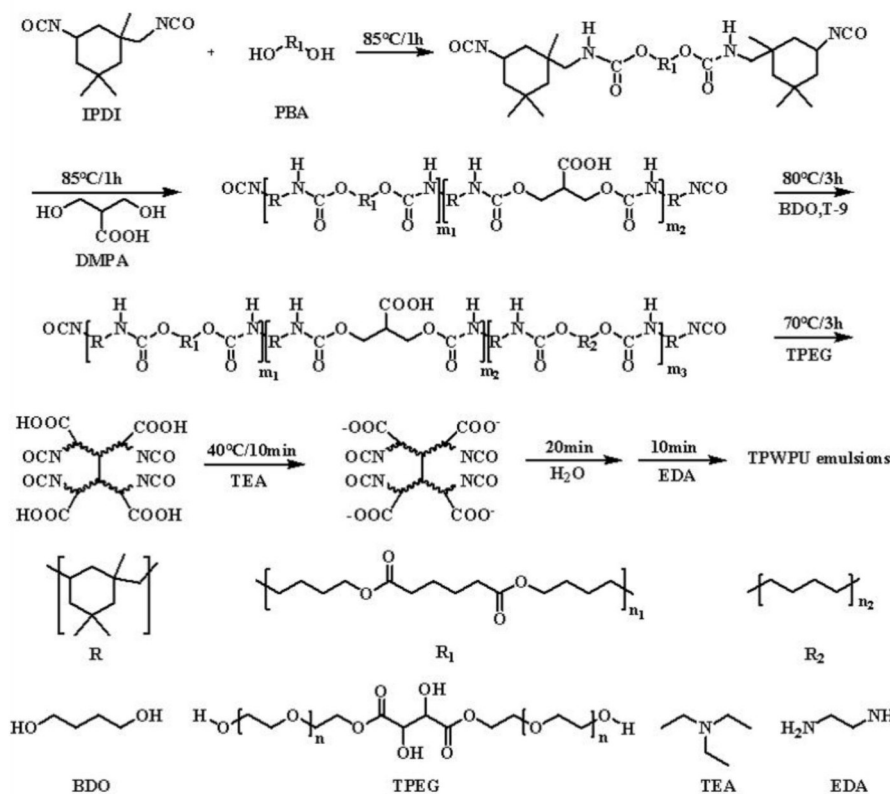


Fig.2 Synthesis flow chart of TPWPU emulsions

酸酯(IPDI): 工业品, 科思创聚合物(中国)有限公司; 聚乙二醇(PEG, $M_n=200$)、对甲苯磺酸(*p*-TSA)、酒石酸: 化学纯, 上海麦克林生化有限公司; 无水碳酸氢钠(NaHCO_3)、辛酸亚锡(T-9)、二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA)、甲苯、丙酮: 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 去离子水: 自制。

傅里叶变换红外光谱仪: Nexus-870 型, 美国 Nicolet 公司; Avance-400 MHz 超导核磁共振波谱仪: 德国 Bruker 公司; 纳米粒度仪: Zetasizer Nano-100 型, 美国 PE 公司; 高速离心机: TGL-16G, 北京佳源兴业科技有限公司; 智能电子拉力试验机: DWD-2 型, 扬州峰源检测设备有限公司; 接触角测量仪: XDC-200 型, 广州晟鼎精密仪器有限公司; 扫描电

镜: S-4800 型, 日本日立; 抗渗水性测试仪: ISO-811B 型, 上海罗众科技研究所; 水蒸气透过率测试仪: W3/010 型, 济南兰光机电技术有限公司。

1.2 酒石酸聚乙二醇酯的合成

取 15 g 酒石酸、38 g PEG 和 0.95 g 酸性催化剂 *p*-TSA 加入到单口瓶里, 再加入 200 mL 甲苯作为溶剂; 缓慢升温至 140 °C, 保持回流 24 h。反应结束后将其全部转移至干燥备用的锥形瓶中, 然后添加无水 NaHCO_3 固体粉末中和过量的酒石酸与 *p*-TSA(瓶底观察到无水 NaHCO_3 固体粉末呈流沙状即止), 磁力搅拌 20 min 后过滤。将液相部分装入单口瓶, 减压蒸除溶剂甲苯, 30 min 后得到 38.1 g 的微黄油状液体, 即为目标产物 TPEG, 产率约为 78%, 反应路线见 Fig.1。

Tab.1 Comparison table of raw material dosages

TPWPU	PBA/g	IPDI/g	DMPA/g	BDO/g	TPEG/g	TEA/g	EDA/g	w(TPEG)/%
TPWPU1	20	11.1	1.6	0.6	0	1.2	0.4	0
TPWPU2	20	11.1	1.6	0.6	0.2	1.2	0.4	0.6
TPWPU3	20	11.1	1.6	0.6	0.4	1.2	0.4	1.2
TPWPU4	20	11.1	1.6	0.6	0.6	1.2	0.4	1.8
TPWPU5	20	11.1	1.6	0.6	0.8	1.2	0.4	2.4

note: $w(\text{TPEG})\% = \frac{m(\text{TPEG})}{m(\text{total})}$, among, $m(\text{total})=m(\text{PBA})+m(\text{IPDI})+m(\text{DMPA})+m(\text{BDO})+m(\text{TEA})+m(\text{EDA})$, the same below

1.3 交联型水性聚氨酯织物涂层剂的制备

1.3.1 TPWPU 乳液的制备: 氮气保护下, 将计量的 PBA(120 °C 下真空脱水 2 h) 和 IPDI 加至装有回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中, 在机械搅拌下于 80~90 °C 反应 1 h; 然后降温到 50 °C, 加 DMPA, 80~90 °C 反应 1 h, 再加入 BDO 和 T-9 于 75~80 °C 反应 3 h, 继之加入 TPEG 于 70 °C 反应 3 h, 期间添加丙酮调节整体黏度; -NCO 基团的反应程度用二正丁胺法^[12]监控, 当实际剩余值约为理论剩余值时, 停止反应; 降温到 40 °C, 加入 TEA 成盐 10 min, 再加计量的去离子水乳化 20 min, 滴加 EDA 稀释液作为后扩链剂, 5~10 min 稳定后即得 TPWPU 乳液, 原料用量对照见 Tab.1, 制备过程见 Fig.2。

1.3.2 TPWPU 涂膜的制备: 将 10 g 乳液倒入聚四氟乙烯板上, 60 °C 烘干 24 h, 制得 TPWPU 涂膜, 涂膜厚度约为 0.6 mm。

1.3.3 TPWPU 涂层织物的制备: 添加增稠剂将乳液黏度调至 1000 mPa·s 左右, 对织物(涤纶绸 190T)进行单面涂布, 涂布量约为 28 g/m², 放入真空干燥箱中 70 °C 烘干 5 min, 140 °C 焙烘 5 min。

1.4 测试及表征

1.4.1 红外光谱(FT-IR)分析: 采用傅里叶变换红外光谱仪对 TPEG 的 KBr 压片进行透射测试, TPWPU 涂膜进行全反射测试, 分辨率 2 cm⁻¹, 测试范围为 400~4000 cm⁻¹。

1.4.2 核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析: 采用超导核磁共振波谱仪对合成的 TPEG 进行测试, 所用溶剂为氘代氯仿、内标为四甲基硅烷。

1.4.3 乳液粒径测试: 用去离子水将乳液稀释至固含量为 0.3%, 超声分散 5 min, 采用粒度分析仪对乳液粒径进行测定, 测定 3 次, 取平均值。

1.4.4 乳液的离心稳定性分析: 采用高速离心机对

乳液进行离心测试, 3000 r/min 离心 15 min, 观察离心管底部有无沉淀出现, 无沉淀则说明乳液稳定期大于 180 d。

1.4.5 力学性能测试: 采用智能电子拉力试验机对 4 mm×25 mm 哑铃状涂膜展开测试, 拉伸速度为 100 mm/min, 取 3 次测试的平均值。

1.4.6 水接触角测试: 采用接触角测量仪测定涂膜水接触角, 取 3 个点的平均值。

1.4.7 吸水率测试: 将涂膜裁成 2 cm×2 cm 的试样, 称量(m_1 , 单位 g), 放入超纯水中, 24 h 后称量(m_2 , 单位 g), 吸水率(w)计算如式(1), 取 3 个样的平均值

$$w/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

1.4.8 静水压与透湿率测试: 依据国标 GB/T 7474-1997 对涂层织物进行静水压测试, 测试 3 次, 取平均值; 依据国标 GB/T 12704-1991 对涂层织物透湿率测试, 测试 3 次, 取平均值。

1.4.9 扫描电镜分析: 分别取小块的空白织物(未涂覆的涤纶织物)与 TPWPU 涂层织物(经 TPWPU 涂覆后的涤纶织物)将其粘在准备好的样品台上, 喷金, 观察涂膜表面形貌, 其中加速电压为 3 kV。

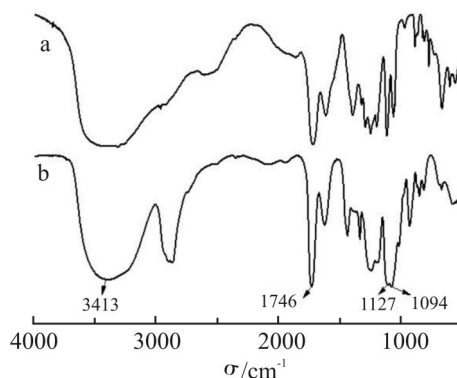


Fig.3 FT-IR spectra of (a) tartaric acid and (b) TPEG

2 结果与讨论

2.1 TPEG的FT-IR分析

Fig.3为酒石酸和TPEG的FT-IR谱图。由Fig.3a可观察到,2500~3550 cm^{-1} 出现宽而散的特征峰,对应酒石酸中的一COOH峰,而酒石酸中的醇O—H峰被—COOH峰掩盖,无法显现出明显的特征峰。Fig.3b中未出现宽而散的峰,说明酒石酸中的羧酸完全反应,3413 cm^{-1} 附近出现的是醇O—H峰,并且此处的吸收峰强度很大,是因为此处的醇O—H峰不仅对应酒石酸中原本的醇O—H,还对应PEG中未反应的醇O—H;2870~2920 cm^{-1} 处出现的峰对应于一CH₂的特征峰,1746 cm^{-1} 处出现的峰对应于酯C=O的特征峰,1000~1330 cm^{-1} 处出现的峰对应于C—O—C特征峰。以上特征峰证实了酒石酸与PEG之间发生了酯化反应,TPEG被成功合成。

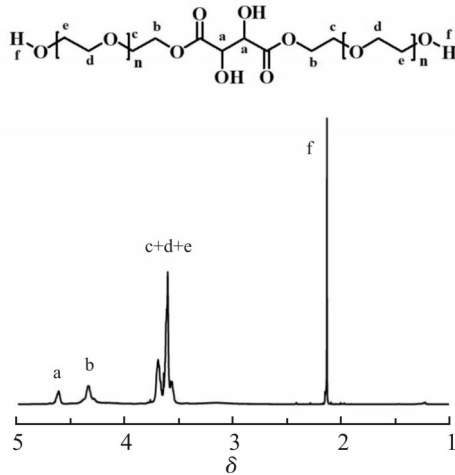


Fig.4 ¹H-NMR spectrum of TPEG

2.2 TPEG的¹H-NMR分析

Fig.4为TPEG的¹H-NMR谱图。由Fig.4可看出,TPEG有6种不同的氢。其中, δ 4.62处的H^a质子峰,对应为TPEG结构上酒石酸中—CH上的氢; δ

4.34处的H^b质子峰,对应为TPEG结构上酯基连接的一CH₂上的氢,说明酒石酸与PEG之间预设的反应成功进行; δ 3.69,3.61和3.57处的H^c,H^d和H^e对应为PEG中重复单元亚—CH₂上的氢, δ 2.13处的H^f质子峰对应为酒石酸结构单元保留的一OH及PEG结构单元保留的一OH上的氢。由此可证明TPEG被成功合成。

2.3 TPWPU涂膜的FT-IR分析

Fig.5为TPWPU涂膜的FT-IR谱图。由Fig.5可知,3345 cm^{-1} 处出现的峰对应于N—H的特征峰,1726 cm^{-1} 处出现的峰对应于C=O的特征峰,1146 cm^{-1} 处出现的峰对应于C—O—C的特征峰,综合证实有新的基团产生,即—NHCOO—。并且,2250~2270 cm^{-1} 处范围内未见吸收峰出现,可知—NCO无残留。综上所述,TPEG通过—OH与—NCO的反应,进入WPU大分子链中,交联水性聚氨酯TPWPU被成功制备。

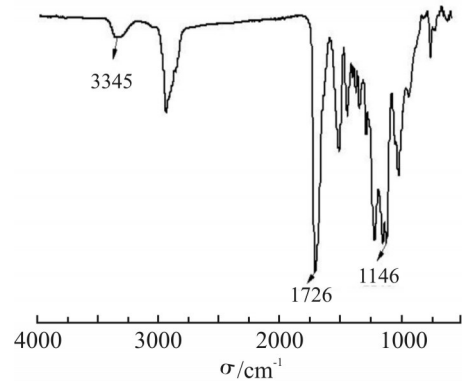


Fig.5 FT-IR spectrum of the TPWPU film

2.4 TPWPU乳液性能分析

Tab.2为TPWPU系列乳液性能。由Tab.2可见,随着TPEG添加比例增加,乳液从透明变为微黄,这是因为自制的TPEG为微黄色黏稠液体,随着 m (TPEG)增加,WPU乳液外观颜色由无色逐渐变成微

Tab.2 Performance of TPWPU series emulsions

TPWPU	w(TPEG)/%	Solid content/%	Appearance	Centrifugal stability/d	Average particle size/nm	PDI
TPWPU1	0	30	transparent, blue	>180	46	0.303
TPWPU2	0.6	30	yellow, blue	>180	51	0.312
TPWPU3	1.2	30	yellow, blue	>180	65	0.335
TPWPU4	1.8	30	yellow, blue	>180	78	0.317
TPWPU5	2.4	30	yellow	180	107	0.356

黄色;另外,平均粒径与PDI均有所增加,而乳液的稳定性无明显变化。

TPEG一方面拥有大量聚氧化乙烯亲水链段,将其引入WPU中,可增加WPU预聚体的亲水基团,有利于WPU的乳化;另一方面TPEG有4个羟基,引入后大大增加了WPU的交联度,不利于聚氨酯的乳化。当 $m(\text{TPEG})$ 较小时,分子链交联程度较低,对乳液乳化性能影响较小,平均粒径变化不大;随着 $m(\text{TPEG})$ 的提高,WPU分子链缠结度随之提高,乳液平均粒径增大较明显。当 $w(\text{TPEG})=1.8\%$ 时,TPWPU4乳液粒径为78 nm、PDI为0.317,离心稳定性大于180 d,乳液性能较优。

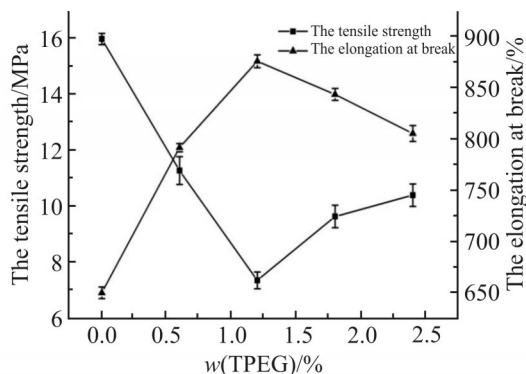


Fig.6 Relationship between mechanical properties and $w(\text{TPEG})$ of TPWPU films

2.5 TPWPU 涂膜力学性能

Fig.6为 $m(\text{TPWPU})$ 与TPEG涂膜力学性能的关系。由Fig.6可知,随着 $m(\text{TPEG})$ 逐渐增加,TPWPU涂膜的拉伸强度先减后增,断裂伸长率正好相反。这与文献^[13]相一致,研究人员将三甲基醇丙烷单烯丙基醚引入聚氨酯中,随其引入量的增加,拉伸强度与断裂伸长率呈现相同的变化。当 $w(\text{TPEG})=1.2\%$ 时,TPWPU3的拉伸强度出现极小值7.4 MPa,断裂伸长率呈现极大值877.4%。这是因为引入TPEG交联剂,一方面可以提高聚氨酯涂膜的拉伸强度、降低断裂伸长率;另一方面影响聚氨酯硬段之间的相互靠近,但对微相分离产生影响,使WPU的力学性能下降。当 $w(\text{TPEG}) < 1.2\%$ 时,交联程度不高,对微相分离的影响较大,表现为聚氨酯的拉伸强度下降、断裂伸长率提高。随着 $m(\text{TPEG})$ 的继续增加,前者占据上风,拉伸强度开始增加,断裂伸长率出现降低趋势,当 $w(\text{TPEG})=1.8\%$ 时,TPWPU4涂膜的拉伸强度与断裂伸长率均处于TPWPU涂膜系列较高水平,分别为9.7 MPa和845%。

2.6 TPWPU 涂膜吸水率

Fig.7为TPWPU涂膜吸水率与 $m(\text{TPEG})$ 的关系。由Fig.7可知,随着 $m(\text{TPEG})$ 的增加,涂膜的吸水率持续下降,即耐水性能越来越好。 $w(\text{TPEG})=0\%$ 时,涂膜吸水率较高,达到24.9%;随着 $m(\text{TPEG})$ 的增大,涂膜吸水率大幅减小,当 $w(\text{TPEG})=1.8\%$ 时,涂膜吸水率仅为14.1%。这是因为TPEG的引入,WPU分子链以TPEG为交联核心,形成交联网络结构,有效抑制了水的渗透,吸收率逐渐降低。

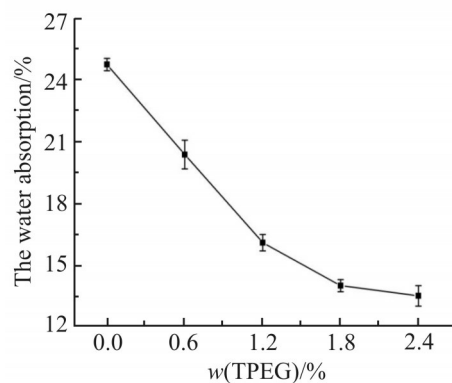


Fig.7 Relationship between water absorption and $w(\text{TPEG})$ of TPWPU films

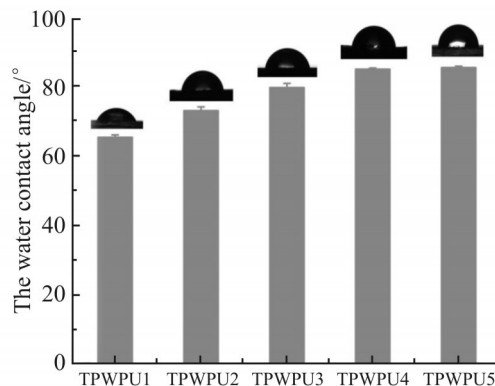


Fig.8 Relationship between water contact angle and $w(\text{TPEG})$ of TPWPU films

2.7 TPWPU 涂膜水接触角分析

Fig.8为TPWPU涂膜水接触角与 $m(\text{TPEG})$ 的关系。由Fig.8可知,引入TPEG的TPWPU涂膜水接触角均大于未添加TPEG的TPWPU1涂膜,且随着 $m(\text{TPEG})$ 的增大,TPWPU涂膜接触角逐渐增大,当 $w(\text{TPEG})=1.8\%$ 时,TPWPU4涂膜的水接触角为85.2°。这是因为未添加TPEG的TPWPU1的大分子链呈线型,交联度相对较小,随着 $m(\text{TPEG})$ 的用量增大,TPWPU大分子链逐渐交联,涂膜致密性好,水滴不易在涂膜表面铺展、渗透,TPWPU涂膜的水接触角呈现增大的趋势。

2.8 TPWPU 涂层织物防水透湿性能

Fig.9 为 TPWPU 涂层织物防水透湿性能与 m (TPEG) 的关系。由 Fig.9 可见,随着 m (TPEG) 的增加,TPWPU 涂层织物耐静水压值与透湿率均呈不断加大的趋势。

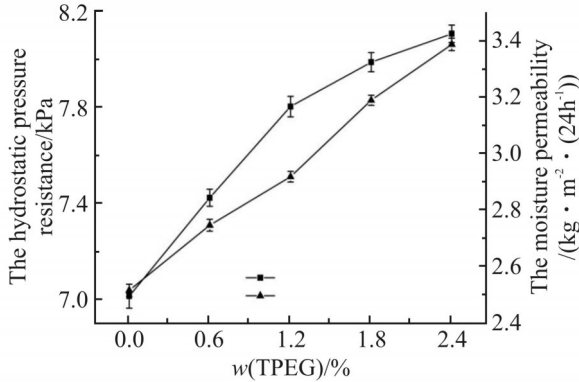


Fig.9 Relationship between waterproof, moisture permeability and w (TPEG) of TPWPU coated fabrics

当 w (TPEG)=0%时,TPWPU1 涂层织物的耐静水压值约为 7.0 kPa;当 w (TPEG)=1.8%时,TPWPU4 涂层织物的耐静水压值约为 8.0 kPa。这是因为 TPEG 的引入增加了 TPWPU 的交联度,提高了 TPWPU 涂

层织物表面的致密度,水分不易渗透,TPWPU 涂层织物防水性能逐渐增强。

TPWPU1 涂层织物的透湿率约为 $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,透湿率较低;TPWPU4 涂层织物的透湿率为 $3.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,较 TPWPU1 涂层织物的透湿率提高了 28%。这是因为 TPEG 的引入,其带有大量聚氧化乙烯链段在致密的 TPWPU 中形成亲水通道,为涂层织物气态水的转移提供路径,随着 m (TPEG) 的不断加,TPWPU 中聚氧化乙烯链段含量不断增加,涂层织物传输水蒸气速率加快,从而透湿性能逐渐提升。

2.9 TPWPU 涂层织物的扫描电镜分析

Fig.10 为空白织物和 TPWPU4 涂层织物的 SEM 图。从 Fig.10 中可看出,空白织物表面纤维走向清晰明了,无粘连现象;经 TPWPU4 涂覆过的织物表面纤维均产生粘连并形成无孔涂膜。TPWPU4 涂膜与微孔涂膜不同,无孔且致密的 TPWPU4 涂膜避免了因洗涤导致孔隙增大、防水性能迅速下降的问题,保证了涂层织物的防水性能;同时,TPWPU4 涂膜中的亲水聚氧化乙烯链段与气态水间产生氢键

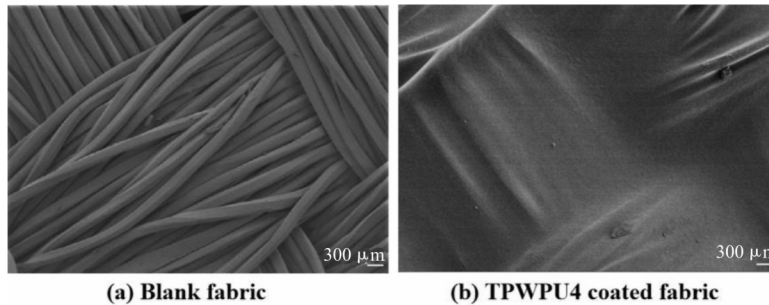


Fig.10 SEM images of (a) blank fabric and (b) TPWPU4 coated fabric

作用,在一定的温湿度梯度下,通过“吸附-扩散-解吸”的过程,进行气态水的传递,以此保证了涂层织物的透湿性能,避免了因灰尘、油渍等堵塞微孔导致透湿性能变差的问题。

3 结论

本文以酒石酸与 PEG 合成的 TPEG 为交联剂,制备了一系列防水透湿性能良好的 TPWPU。当 w (TPEG)=1.8%时,TPWPU 乳液平均粒径为 78 nm,乳液大小均一,稳定性好,涂膜吸水率为 14.1%,水接触角为 85.2° ,拉伸强度为 9.7 MPa,断裂伸长率为 845%,综合性能最佳;此时,涂层织物耐静水压值为

8.0 kPa,透湿率为 $3.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,SEM 图可观察到涂层织物表面形成连续而致密的薄膜。研究结果拓展了水性聚氨酯交联剂的种类与性能,制备的交联型水性聚氨酯织物涂层剂防水透湿性能优良,有望在涂料、纺织、皮革等领域中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Santamaria-Echart A, Fernandes I, Barreiro F, *et al.* Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: a review[J]. *Polymers*, 2021, 13: 409.
- [2] Liu X H, Hong W, Chen X D. Continuous production of waterborne polyurethanes: a review[J]. *Polymers*, 2020, 12: 2875.

- [3] Panda S S, Panda B P, Nayak S K, *et al.* A review on waterborne thermosetting polyurethane coatings based on castor oil: synthesis, characterization, and application[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57: 500-522.
- [4] Shao J, Wang C, Zhou J, *et al.* Waterproof and moisture permeable coating of polyester fabrics using a novel waterborne polyurethane agent modified with silk fibroin and polyvinylpyrrolidone[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2017, 108: 864-869.
- [5] Das D, Chaudhuri A, Mitra M, *et al.* Development of moisture vapour permeable waterproof cotton fabric by coating with blend of natural rubber latex and polyvinyl alcohol[J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2017, 108: 1285-1290.
- [6] 朱宏业,王贵友. 不同聚乙二醇相对分子质量的聚碳酸酯聚氨酯的防水透湿性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(2): 1-6.
- Zhu H Y, Wang G Y. Effect of polyethylene glycol molecular weight on the structure and waterproof properties of polycarbonate based polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(2): 1-6.
- [7] Rutkevičius M, Pirzada T, Geiger M, *et al.* Creating superhydrophobic, abrasion-resistant and breathable coatings from water-borne polydimethylsiloxane-polyurethane copolymer and fumed silica[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 479-492.
- [8] 郝丽芬,裴萌萌,许伟,等. 端氟烷基超支化纳米杂化聚氨酯乳液的合成及在织物防水上的应用[J]. *陕西科技大学学报*, 2018, 36(3): 23-28.
- Hao L F, Pei M M, Xu W, *et al.* Synthesis of fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane nano hybrid latex and its waterproofing application on fabric[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2018, 36(3): 23-28.
- [9] 雷海波,罗运军,崔鑫,等. 水性温敏型聚氨酯的合成与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(12): 32-36.
- Lei H B, Luo H J, Cui X, *et al.* Synthesis and characterization of thermo-sensitive waterborne waterproof and breathable polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(12): 32-36.
- [10] Gogoi S, Karak N. Bio-based high-performance waterborne hyperbranched polyurethane thermoset[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26: 589-596.
- [11] Zawada K, Plichta A, Janczewski D, *et al.* Esters of tartaric acid, a new class of potential "double green" plasticizers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 5999-6007.
- [12] 熊军,孙芳,杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. *分析试验室*, 2007, 26(8): 73-76.
- Xiong J, Sun F, Du H G. Determination of isocyanate group in polyurethane by "di-n-butylamine-acetone" method[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007, 26(8): 73-76.
- [13] Liu W K, Zhao Y, Wang R, *et al.* Effect of chain extender on hydrogen bond and microphase structure of biodegradable thermoplastic polyurethanes[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 514-520.

Preparation of Crosslinked Waterborne Polyurethane Fabric Coating Agents and Their Waterproof and Moisture Permeability

Xueting Xia^{1,2}, Jianjun Yang^{1,2}, Qingyun Wu^{1,2}, Mingyuan Wu^{1,2}, Jian'an Zhang^{1,2}, Jiuyi Liu^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601, China)

ABSTRACT: Crosslinked waterborne polyurethane (TPWPU) fabric coating agents were prepared from polyadipic acid-1,4-butanediol diol (PBA), isophorone diisocyanate (IPDI), dihydroxymethylpropionic acid (DMPA) and polyethylene glycol tartrate (TPEG), which was synthesized by direct reaction of tartaric acid with polyethylene glycol (PEG). The structure of the synthesized TPEG was characterized by ¹H-NMR and FT-IR. The properties of TPWPU emulsions and films were analyzed through particle size, water absorption, water contact angle and tensile tests. The waterproof and moisture permeability of coated fabrics were explored through hydrostatic pressure resistance and moisture permeability tests. The results show that when $w(\text{TPEG}) = 1.8\%$, the average particle size of the emulsion is 78 nm, the water absorption rate of TPWPU film is 14.1%, the water contact angle is 85.2°, the tensile strength is 9.7 MPa, the elongation at break is 845%, and the overall performance is the best. At this time, the hydrostatic pressure resistance value of TPWPU coated fabric is 8.0 kPa, and the moisture permeability is 3.2 kg/(m²·24 h).

Keywords: tartaric acid; polyoxyethylene chain segment; waterborne polyurethane; waterproof and moisture permeable; fabric coating